

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 juillet 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/051366 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/06,
7/48, 7/13

(74) Mandataire : BOURDEAU, Françoise; L'Oreal/D.P.I., 6,
rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/04074

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2001 (19.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
00/16948 22 décembre 2000 (22.12.2000) FR
01/00329 11 janvier 2001 (11.01.2001) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
KRAVTSCHENKO, Sylvain [FR/FR]; 20, rue Tintoret,
F-92600 Asnieres (FR). LAGRANCE, Alain [FR/FR]; 5,
rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: DIRECT DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES BASED ON AMPHIPHILIC POLYMERS OF
AT LEAST AN ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMER WITH SULPHONIC GROUP AND COMPRISING A
HYDROPHOBIC PART

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE DIRECTE POUR FIBRES KERATINIQUES A BASE DE POLYMERES AMPHI-
PHILES D'AU MOINS UN MONOMERE A INSATURATION ETHYLENIQUE A GROUPEMENT SULFONIQUE ET COM-
PORTANT UNE PARTIE HYDROPHOBE

(57) Abstract: The invention concerns a direct dyeing composition for keratinous fibres, in particular human keratinous fibres and
more particularly hair, comprising, in a medium suited for dyeing, at least a direct dyeing agent, and also at least an amphiphilic
polymer comprising at least an ethylenically unsaturated monomer with sulphonic group, in free form or partly or completely neu-
tralised and further at least a hydrophobic part. The invention also concerns dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kérati-
niques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant
direct, et en outre au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement
sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe. L'invention
concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.



WO 02/051366 A1

BEST AVAILABLE COPY

**COMPOSITION DE TEINTURE DIRECTE POUR FIBRES KERATINIQUES
A BASE DE POLYMERES AMPHIPHILES D'AU MOINS UN MONOMERE A
INSATURATION ETHYLENIQUE A GROUPEMENT SULFONIQUE**

ET COMPORTANT UNE PARTIE HYDROPHOBE

5

La présente invention concerne une composition de teinture directe des fibres
kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les
cheveux, comprenant au moins un colorant direct et au moins un polymère amphiphile
10 comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique,
sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une
partie hydrophobe.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec
15 des compositions de teinture contenant des colorants directs, en particulier des colorants
benzéniques nitrés, des colorants azoïques acides, des colorants azoïques cationiques,
des colorants anthraquinoniques, des colorants naturels.

Ces colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques
de la composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange
20 réalisé extemporanément d'une composition contenant le ou les colorants directs avec
une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau
oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

Pour localiser le produit de coloration à l'application sur les cheveux afin qu'il ne coule
25 pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a jusqu'ici
eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé,
les hydroxyéthylcelluloses, les cires ou encore à des mélanges d'agents tensio-actifs
non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis,
engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-
30 actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-
dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles
sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un bon état cosmétique à la
35 chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales
prêtes à l'emploi contenant le ou les colorants directs, et en outre les systèmes

épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture directe qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en apportant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques si on introduit (i) soit dans la composition contenant au moins un colorant direct, soit (ii) dans la composition oxydante utilisée pour la coloration directe éclaircissante, ou (iii) dans les deux compositions à la fois, une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques qui comprend au moins un colorant direct, au moins un agent oxydant, et au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

Par "composition prête à l'emploi", on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

L'invention vise également un procédé de teinture directe des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct et au moins un polymère
5 amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

L'invention vise aussi un procédé de teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les
10 cheveux, consistant à appliquer sur les fibres un mélange extemporané d'une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et d'une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant, la composition colorante et/ou la composition oxydante comprenant au moins un
15 polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

L'invention a également pour objet des dispositifs pour la teinture directe et la teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques ou " kits " à deux compartiments.

20 Un dispositif à deux compartiments pour la teinture directe selon l'invention comprend un premier compartiment renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct et un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement
25 sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

D'autres dispositifs à 2 compartiments pour la teinture directe éclaircissante selon l'invention comprennent un compartiment qui renferme une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et un
30 autre compartiment qui renferme une composition oxydante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, au moins un polymère amphiphile selon l'invention étant présent dans la composition colorante ou la composition oxydante, ou dans chacune des deux compositions.

35 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Polymères amphiphiles selon l'invention

Les polymères conformes à l'invention sont des polymères amphiphiles comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe.

On entend par polymère amphiphile, tout polymère comportant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe et notamment une chaîne grasse.

La partie hydrophobe présente dans les polymères de l'invention comporte de préférence de 6 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement encore de 6 à 18 atomes de carbone, et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone.

De façon préférentielle, les polymères conformes à l'invention sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacque) ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés.

Les polymères amphiphiles conformes à l'invention ont généralement un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

Les polymères amphiphiles selon l'invention peuvent être réticulés ou non-réticulés.

De préférence, on choisit des polymères amphiphiles réticulés.

Lorsqu'ils sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

On peut citer par exemple, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le diacrylatedi(méth)acrylate de d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-

méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétra-allyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

On utilisera plus particulièrement le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation variera en général de 0,01 à 10% en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2% en mole par rapport au polymère.

Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques, les acides N-(C_1 - C_{22})alkyl(méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22}) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

Les polymères amphiphiles conformes à l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C_6 - C_{22} , et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles

éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

5

Les polymères préférés de l'invention sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement 12 à 18 atomes de carbone.

10

Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

15

Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

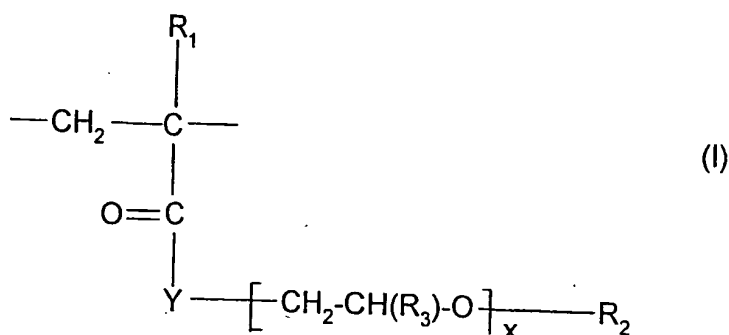
20

- « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. »
- « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33, N° 10 - 3694-3704 » ;
- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000, Vol.16, N°12, 5324-5332 » ;
- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221».

25

30

Les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique de ces copolymères particuliers sont choisis de préférence parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



dans laquelle R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R_2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

Le radical R_2 est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles en C_6 - C_{18} linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle), ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane (C_{12}) ou adamantane (C_{10})) ; les radicaux alkylperfluorés en C_6 - C_{18} (par exemple le groupement de formule $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$) ; le radical cholestéryle (C_{27}) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène. Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle.

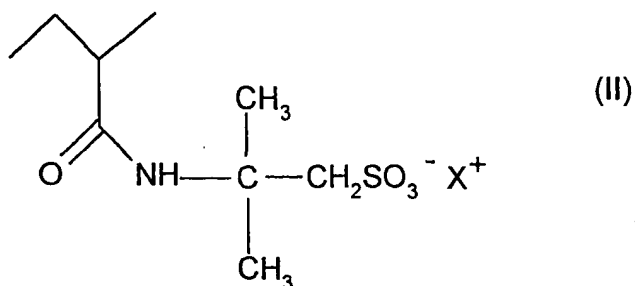
Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, le monomère de formule (I) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène ($x \geq 1$) et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés varie en général de 3 à 100 et plus préférentiellement de 3 à 50 et encore plus préférentiellement de 7 à 25.

Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;
- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C₆-C₁₈)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

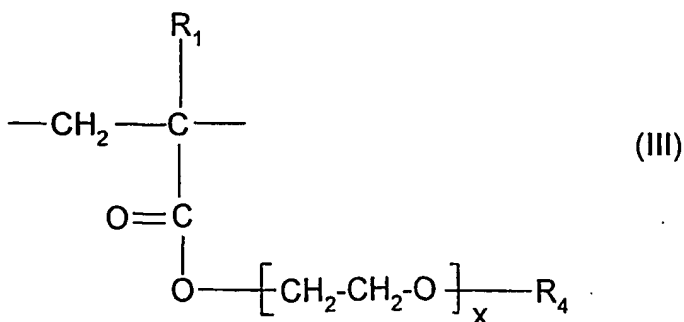
On peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

On citera plus particulièrement les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



dans laquelle X⁺ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (III) suivante :



dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et

plus préférentiellement de 7 à 25 ; R_1 a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R_4 désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C_6 - C_{22} et plus préférentiellement en C_{10} - C_{22} .

- 5 Les polymères particulièrement préférés sont ceux pour lesquels $x = 25$, R_1 désigne méthyle et R_4 représente n-dodécyle ; ils sont décrits dans les articles de Morishima mentionnés ci-dessus.

Les polymères pour lesquels X^+ désigne sodium ou ammonium sont plus particulièrement préférés.

10

Les polymères amphiphiles préférés conformes à l'invention peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation radicalaire en présence d'un ou plusieurs initiateurs tels que par exemple, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisdiméthylvaléronitrile, le ABAH (2,2-azobis-[2-amidinopropane] hydrochloride), les

15 peroxydes organiques tels que le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de tert-butyle, etc..., des composés peroxydés minéraux tels que le persulfate de potassium ou d'ammonium, ou H_2O_2 éventuellement en présence de réducteurs.

- 20 Ils sont notamment obtenus par polymérisation radicalaire en milieu tert-butanol dans lequel ils précipitent.

En utilisant la polymérisation par précipitation dans le tert-butanol, il est possible d'obtenir une distribution de la taille des particules du polymère particulièrement favorable pour ses utilisations.

- 25 La distribution de la taille des particules du polymère peut être déterminée par exemple par diffraction laser ou analyse d'image.

Une distribution intéressante pour ce type de polymère et déterminée par analyse d'image est la suivante: 60,2% inférieur à 423 microns, 52,0% inférieur à 212 microns, 26,6% inférieur à 106 microns, 2,6% inférieur à 45 microns et 26,6% supérieur à 850

30 microns.

La réaction peut être conduite à une température comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 10 et 100°C, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite. Elle peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte, et de préférence sous azote.

- Selon ce procédé, on a notamment polymérisé l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ou l'un de ses sels de sodium ou d'ammonium, avec un ester de l'acide (méth)acrylique et,
- d'un alcool en C₁₀-C₁₈ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® C-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool oxo en C₁₁ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® UD-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool oxo en C₁₁ oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® UD-070 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-070 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-090 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-110 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 15 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-150 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-110 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 20 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-200 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-250 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₈-C₂₂ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'un alcool iso C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène.

5 La concentration molaire en % des motifs de formule (II) et des motifs de formule (III) dans les polymères selon l'invention variera en fonction de l'application cosmétique souhaitée et des propriétés rhéologiques de la formulation recherchées. Elle peut varier de 0,1 à 99,9% en moles.

10 De préférence pour les polymères les plus hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 50,1 à 99,9%, plus particulièrement de 70 à 95% et encore plus particulièrement de 80 à 90%.

De préférence pour les polymères peu hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 0,1 à 50%, plus particulièrement de 5 à 25% et encore plus particulièrement de 10 à 20%.

15 La distribution des monomères dans les polymères de l'invention peut être, par exemple, alternée, bloc (y compris multibloc) ou quelconque.

Selon l'invention, on préfère que les polymères aient des chaînes pendantes sensibles à la chaleur et dont la solution aqueuse présente une viscosité qui, au delà d'une certaine température seuil, augmente, ou demeure pratiquement constante quand la température augmente.

20 Plus particulièrement encore, on préfère les polymères dont la solution aqueuse présente une viscosité qui est faible en dessous d'une première température seuil et qui, au dessus de cette première température seuil croît vers un maximum quand la température augmente, et qui, au dessus d'une seconde température seuil décroît à nouveau quand la température augmente. Dans cet optique, on préfère que la viscosité des solutions de polymère en dessous de la première température seuil soit de 5 à 50%, en particulier de 25 10 à 30% de la viscosité maximum à la seconde température seuil.

Ces polymères, de préférence, conduisent dans l'eau à un phénomène de démixion par chauffage se traduisant par des courbes présentant, en fonction de la température et de la concentration, un minimum appelé LCST (Lower Critical Solution Temperature).

30

Les viscosités (mesurées à 25°C au viscosimètre Brookfield aiguille 7) des solutions aqueuses à 1% vont de préférence de 20 000 mPas à 100 000 mPas et plus particulièrement de 60 000 mPas à 70 000 mPas.

Les polymères amphiphiles conformes à l'invention sont présents dans les compositions dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids et plus particulièrement encore
5 de 0,5 à 2% en poids.

Colorants directs

Les colorants directs utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi les
10 colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

15

Parmi les colorants directs benzéniques utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les composés suivants:

- 1,4-diamino-2-nitrobenzène
- 1-amino-2 nitro-4- β - hydroxyéthylaminobenzène
- 20 -1-amino-2 nitro-4-bis(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-Bis(β -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β -hydroxyéthylamino)-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 25 -1-amino-3-méthyl-4- β -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4- β -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 1,2-diamino-4-nitrobenzène
- 1-amino-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1,2-Bis-(β -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 30 -1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- 35 -1- β -hydroxyéthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène

- 1-méthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β , γ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-4- β , γ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène
- 5 -1- β , γ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 1- β -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 10 -1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-6-bis-(β -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-4- β -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

- 15 Parmi les colorants directs azoïques utilisables selon l'invention on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.
Parmi ces composés on peut tout particulièrement citer les colorants suivants:
- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium,
- 20 -chlorure de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium,
- méthylsulfate de 1-méthyl-4-[(méthylphénylhydrazono)méthyl]-pyridinium.

- On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3^e édition :
- 25 -Disperse Red 17
- Acid Yellow 9
- Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- 30 -Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- Acid Red 33
- 35 -Acid Red 35
- Basic Brown 17

- Acid Yellow 23
- Acid Orange 24
- Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β -hydroxyéthyl)
5 aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants :

- Disperse Red 15
- Solvent Violet 13
- 10 -Acid Violet 43
- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- Disperse Violet 8
- 15 -Disperse Blue 3
- Disperse Red 11
- Acid Blue 62
- Disperse Blue 7
- Basic Blue 22
- 20 -Disperse Violet 15
- Basic Blue 99

ainsi que les composés suivants :

- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
- 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
- 25 -1-Aminopropylaminoanthraquinone
- 5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone
- 2-Aminoéthylaminoanthraquinone
- 1,4-Bis-(β,γ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

- 30 Parmi les colorants aziniques on peut citer les composés suivants :
- Basic Blue 17
 - Basic Red 2.

- 35 Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :
- Basic Green 1

- Acid blue 9
- Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- 5 -Acid Violet 49
- Basic Blue 26
- Acid Blue 7

10 Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

- 2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
- 2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone
- 3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine
- 3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- 15 -3-[4'-N-(éthyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

20 Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

25 Le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

30 Dans ladite composition, le rapport en matières actives des concentrations du ou des colorants directs aux polymères amphiphiles selon l'invention, va de 0,01 à 1000 et de préférence de 1 à 10.

Plus particulièrement, les compositions selon l'invention peuvent contenir en outre au moins un polymère amphotère ou cationique.

Polymères cationiques

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

5

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

10

15

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

20

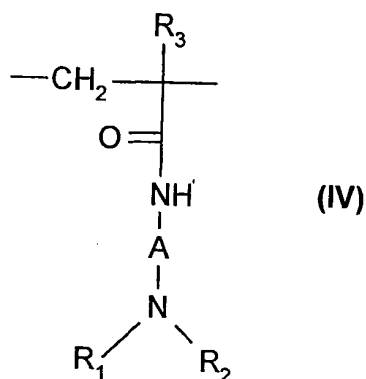
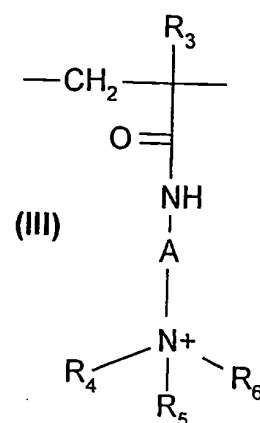
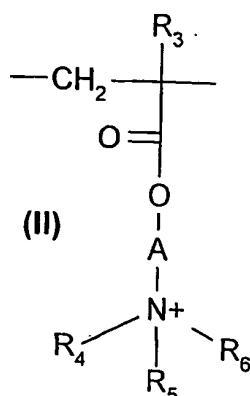
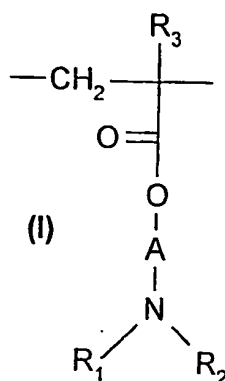
Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

25

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

- 5 R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;
- A , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R_4 , R_5 , R_6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18
- 10 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;
- X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate
- 15 ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des

alkyles inférieurs (C_1 - C_4), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques. Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- 5 - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
 - les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
 - 10 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
 - les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les
 - 15 produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
 - les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
 - 20 - les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
 - et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .
- 25
- (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également
- 30 définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées
5 notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

10

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommés de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommés de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

15 De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

20 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

25 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant
30 de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou
35 plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

- (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

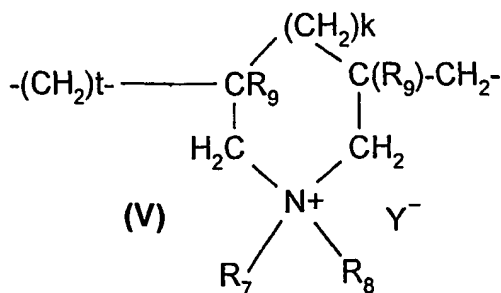
Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

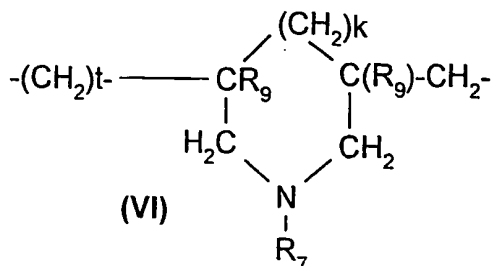
10

- (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

- 20 Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

- 25 (9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

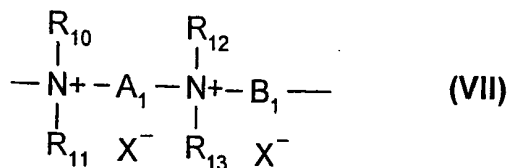




formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C₁-C₄), ou R₇ et R₈ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

20 (10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

25 R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien

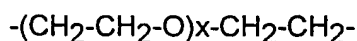
R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH-R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A1, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ;

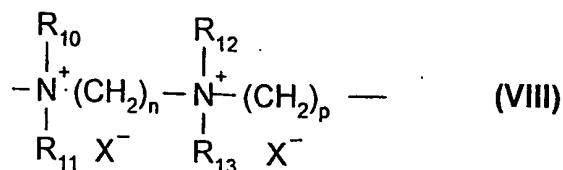
d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .

De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

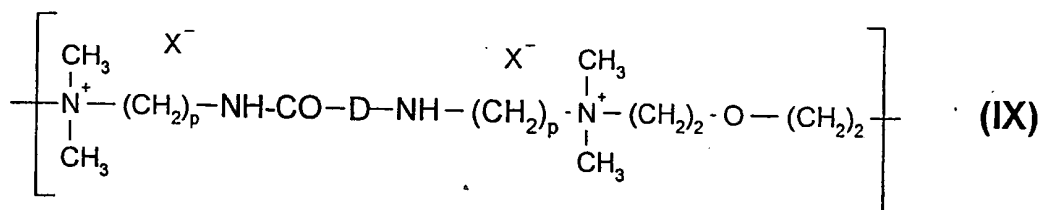
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



5 dans laquelle R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(11) Les polyammoniums quaternaires constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



10

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r\text{---CO-}$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X⁻ est un anion ;

15 De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

20

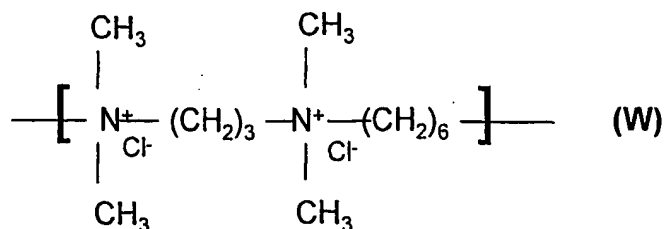
(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

25 (13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

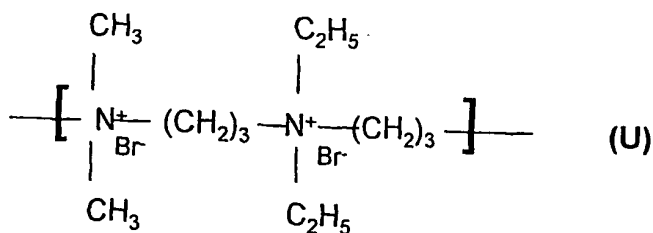
(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréthylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

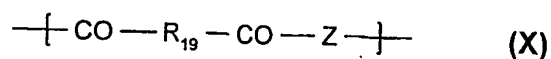
- 5 La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.
- 10 Polymères amphotères
Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant
 - 15 un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;
 - K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins
 - 20 l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.
 - 25 Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :
 - (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide
 - 30 α -chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les

dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

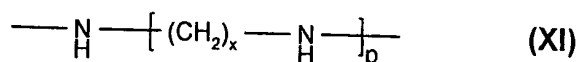
- 10 (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- 15 c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.
- Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon
- 20 l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.
- Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique,
- 25 méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.
- Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.
- 30 On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R_{19} représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou bien $x=3$ et $p=2$

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

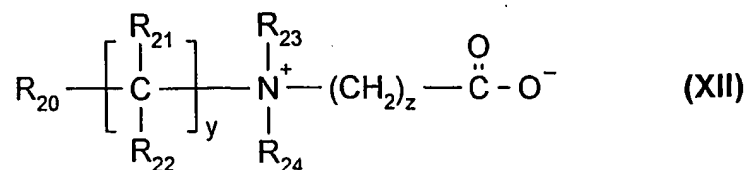


c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}$ dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

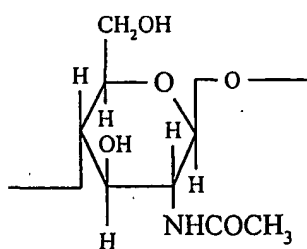


dans laquelle R_{20} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{23} et R_{24} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{23} et R_{24} ne dépasse pas 10.

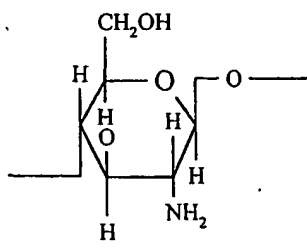
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

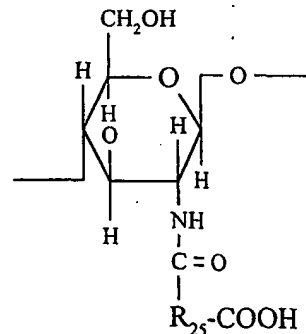
(5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



(XIII)

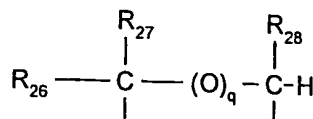


(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R_{25} représente un radical de formule :



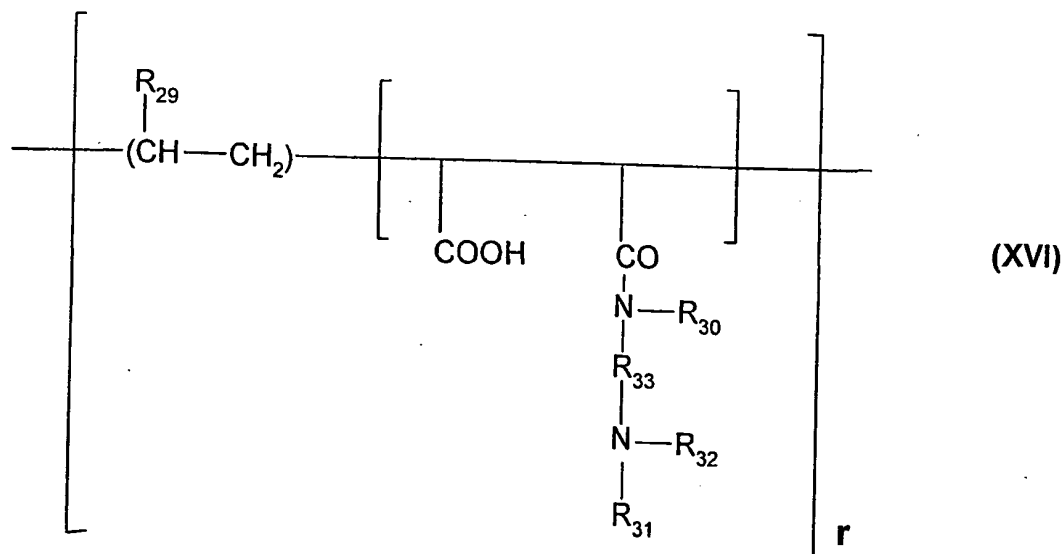
dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;

- si q=0, R₂₆, R₂₇ et R₂₈, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R₂₆, R₂₇ et R₂₈ étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
- ou si q=1, R₂₆, R₂₇ et R₂₈ représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

Des polymères de ce type plus particulièrement préférés comportent de 0 à 20% en poids de motifs (XIII), de 40 à 50% en poids de motifs (XIV), et de 40 à 50% en poids de motifs (XV) dans lequel R₂₅ désigne le radical -CH₂-CH₂- ;

- (6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

- (7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle R₂₉ représente un atome d'hydrogène, un radical CH₃O, CH₃CH₂O, phényle, R₃₀ désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,

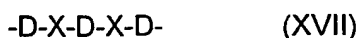
R_{31} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{32} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-R_{33}-N(R_{31})_2$, R_{33} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{31} ayant les significations mentionnées ci-dessus,

- 5 ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

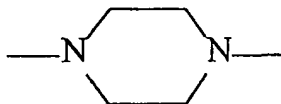
r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type $-D-X-D-X-$ choisis parmi:

- 10 a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical

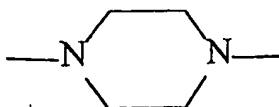


- 15 et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote, et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;
- 20

b) les polymères de formule :



- 25 où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non

- par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

- (9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

- 15 Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.
- 20 Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs. Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

- Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

- A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄)

5 sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le
10 radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les
15 acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C₆-C₂₄) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements
oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi
20 (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18
25 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5
30 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀ - C₁₄)
35 amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les

alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

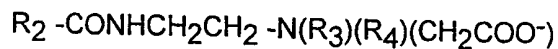
(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

5

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

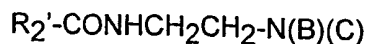
10

15 Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



20 dans laquelle : R₂ désigne un radical alkyle d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;

et



25 dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R₂' désigne un radical alkyle d'un acide R_g -COOH présent dans l'huile de coprah ou

30 dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate,

Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

- 5 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactifs cationiques :

- 10 Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trial kylbenzylammonium, de trial kylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les
15 oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% du poids total de la composition.

20

- Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés(hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de
25 xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN TR1 ou TR2 par la société GOODRICH, SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22,
30 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et ELFACOS T210 et T212 par la société AKZO.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

35

Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement comprendre des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations allant d'environ 0,5 à 20% et, de préférence, d'environ 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition colorante peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration directe, tels que divers adjuvants usuels comme des agents séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, etc.... ainsi que des polymères associatifs autres que ceux de l'invention, et en particulier des polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition prête à l'emploi avec agent oxydant (composition de teinture éclaircissante), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

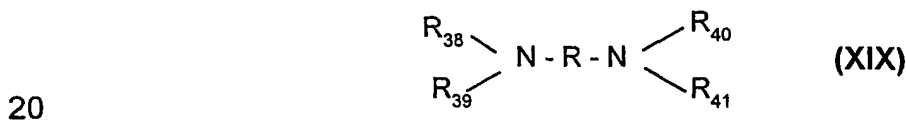
On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2

électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

5 Le pH de la composition prête à l'emploi [composition sans oxydant prête à l'emploi ou composition résultant du mélange de la composition tinctoriale et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 2 et 12. Il est de préférence compris entre 3 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

10 Plus préférentiellement lorsque la composition contient un agent oxydant pour l'éclaircissement des fibres, le pH du mélange prêt à l'emploi est supérieur à 7 et encore plus préférentiellement supérieur à 8.

15 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₈, R₃₉, R₄₀ et R₄₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

25 Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

30 Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition sans oxydant prête à l'emploi, ou la composition réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions colorante et oxydante décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de
35 pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10

à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

- 5 Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition colorante comprenant au moins un colorant direct mais sans polymère amphiphile conforme à l'invention, une autre composition comprenant au moins un polymère amphiphile conforme à la présente invention et à mélanger au moment de l'emploi ces deux compositions avec la composition oxydante, puis à appliquer et laisser agir le mélange comme précédemment.
- 10 Dans un procédé préféré de l'invention, lorsqu'il s'agit de teinture directe (avec une composition colorante) ou d'une teinture directe éclaircissante (avec une composition colorante et une composition oxydante), la composition colorante et/ ou la composition oxydante comprennent au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensio-actif.
- 15 Des exemples concrets illustrant l'invention sont indiqués ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE PREPARATION:

Préparation des esters (méth)acryliques éthoxylés.

Ils peuvent être notamment obtenus par action de (méth)acrylate de glycidyle, ou d'acide
5 (méth)acrylique, ou d'un (méth)acrylate d'alkyle, ou d'un halogénure de (méth)acryloyle
sur un alcool gras éthoxylé. On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, les
préparations suivantes :

- a) à partir du méthacrylate de glycidyle et du GENAPOL T-250
- b) à partir de l'acide (méth)acrylique et du GENAPOL UD-070
- 10 c) à partir du (méth)acrylate de méthyle et du GENAPOL LA-090
- d) à partir du chlorure de (méth)acryloyle et du GENAPOL UD-070.

a) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un
condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol T-250 et 75g de méthacrylate de
15 glycidyle. On chauffe le mélange réactionnel à la température de 100°C pendant 2
heures, et on élimine l'excès de méthacrylate de glycidyle par distillation sous pression
réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification
ultérieure.

20 b) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un
condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 100g d'acide
(méth)acrylique et de l'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur. On chauffe le
mélange réactionnel au reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès d'acide et d'eau
formée au cours de la réaction par distillation sous pression réduite. Le monomère
25 obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

c) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un
condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol LA-090, 100g de (méth)acrylate de
méthyle et 20g de tétraisopropoxyde de titane. On chauffe le mélange réactionnel au
30 reflux pendant 2 heures, et après séparation par distillation de l'alcool formé, on distille
l'ester qui reste sous pression réduite.

Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

d) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un
35 condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 110g de chlorure de
(méth)acryloyle et 50g de carbonate de sodium. On chauffe le mélange réactionnel au
reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès de chlorure d'acide par distillation sous

pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

5 Polymérisation selon la méthode de précipitation dans le tert-butanol

Dans un réacteur de 2 litres muni d'un condensateur à reflux, d'une prise de gaz, d'un thermomètre et d'un agitateur, on introduit 500ml de tert-butanol, et la quantité calculée d'AMPS. On neutralise le mélange en introduisant du NH₃, et on ajoute le monomère préparé ci-dessus au mélange réactionnel. On rend le mélange réactionnel inerte par passage d'azote ou d'argon et lorsque la température intérieure a atteint 60°C, on introduit l'initiateur (AIBN) pour amorcer la polymérisation.

Après quelques minutes, le polymère ainsi préparé précipite. On porte le mélange à reflux pendant 2 heures, et on sépare le polymère du solvant par filtration à la trompe, puis on le sèche sous pression réduite.

15

De la façon décrite ci-dessus, on a préparé les polymères suivants :

(à partir des réactants suivants en des quantités exprimées en grammes)

Méthacrylate de Genapol T-250	10	20	30	97
AMPS neutralisé par NH ₃	90	80	90	3
Méthylène-bis-acrylamide (réticulant)..			1,5	
Méthacrylate d'allyle (réticulant).....		1,7		
TMPTA (réticulant).....	1,8			1,8
Azobisisobutyronitrile (initiateur).....			1	
Peroxyde dilauryle (initiateur).....	1	1		1
Tert-butanol.....	300	300	300	300

20

EXEMPLES DE COMPOSITIONS DE TEINTURE :

On a préparé la composition suivante (exprimée en grammes) :

Copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/ n-dodécylacrylamide (3,5%/96,5%) neutralisé à 100% par la soude.....	1
Alcool isostéarylique (TEGO ALKANOL 66 vendu par la société GOLDSCHMIDT).....	12
Alcool benzylique.....	4
Polyéthylèneglycol à 8 moles d'oxyde d'éthylène.....	6
1-Hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.....	0,5
Agent séquestrant.....	q.s.
Tampon phosphateq.s.....pH.....	7
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100

- On a utilisé cette composition de teinture directe pour teindre des mèches de cheveux gris à 90% de blancs, par immersion, avec un rapport de bain de 10g de composition pour 1g de cheveux.

Après 20 minutes de pose, les mèches ont été rincées puis séchées.

On a obtenu un reflet rouge cuivré uniforme.

- 10 Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude de l'exemple ci-dessus par un copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 25% en poids de motifs de formule (III) dans laquelle $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ et $x=25$.

15

Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude de l'exemple ci-dessus par un copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 10% en poids de motifs méthacrylate de

- 20 GENAPOL T-250 [motifs de formule (III) dans laquelle $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ et $x=25$], ou par un copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 20% en poids de motifs méthacrylate de GENAPOL T-250 [motifs de formule (III) dans laquelle $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ et $x=25$].

REVENDICATIONS

1. Composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres
kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant dans un milieu
5 approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, caractérisée par le fait qu'elle
contient en outre au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à
insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou
totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la partie
hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 50 atomes de carbone.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la partie
hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 22 atomes de carbone.
- 15 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la partie
hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 18 atomes de carbone.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la partie
20 hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 12 à 18 atomes de carbone.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le
fait que les polymères amphiphiles sont neutralisés partiellement ou totalement par une
base minérale ou organique.
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le
fait que les polymères amphiphiles ont un poids moléculaire moyen en nombre allant de
1000 à 20 000 000 g/mole.
- 30 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le poids
moléculaire moyen en nombre varie de 20 000 à 5 000 000 g/mole.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 100 000 à 1 500 000 g/mole.
- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'une solution aqueuse à 1% en poids desdits polymères présente à la température de 25°C une viscosité mesurée au viscosimètre Brookfield, aiguille 7, allant de 20 000 mPas à 100 000 mPas.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont préparés par polymérisation radicalaire par précipitation dans le tert-butanol.
- 15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés ou non-réticulés.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés.
- 20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique.
- 25 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA).
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait que le taux de réticulation varie de préférence de 0,01 à 10% en moles et plus particulièrement de 0,2 à 2% en moles par rapport au polymère.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques, les acides N-(C₁-C₂₂)alkyl(méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido 2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

15

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS), ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

20

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont choisis parmi les polymères statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-mono(C₆-C₂₂)alkylamine ou une di-n-(C₆-C₂₂)alkylamine.

25

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS comprennent en plus au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse.

30

22. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse est choisi parmi les acides (méth)acryliques et leurs dérivés alkyl substitués en β, et leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou polyalkylèneglycols, ou bien parmi les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique, ou les mélanges de ces composés.

35

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone.

5

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 22 atomes de carbone.

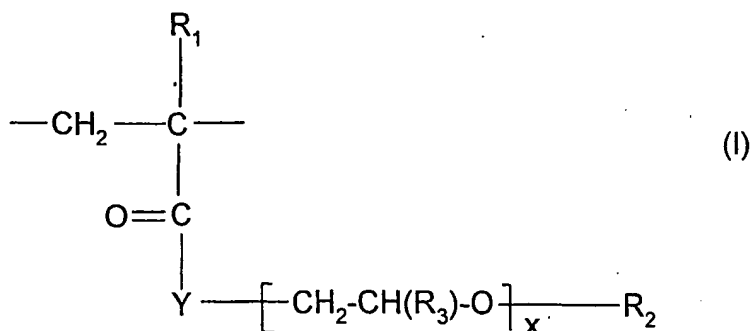
25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 18 atomes de carbone.

10

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 12 à 18 atomes de carbone.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :

15



dans laquelle R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R_2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

20

25

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le radical hydrophobe R_2 est choisi parmi les radicaux alkyles en C_6 - C_{18} , linéaires, ramifiés ou cycliques ; les radicaux alkylperfluorés en C_6 - C_{18} ; le radical cholestéryle ou un ester de cholestérol ; les groupes polycycliques aromatiques.
- 5
29. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins un motif oxyde d'alkylène ($x \geq 1$).
- 10
30. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins une chaîne polyoxyalkylénée.
- 15
31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène.
- 20
32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée uniquement de motifs oxyde d'éthylène.
33. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 32, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 100.
- 25
34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 50.
35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 7 à 25.
- 30
36. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi dans le groupe formé par :

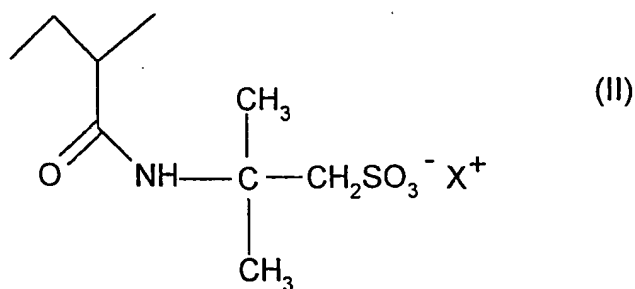
- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(meth)acrylate, par rapport au polymère ;
- 5 - les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C₆₋₁₈)alkylacrylamide, par rapport au polymère.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par
10 le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi dans le groupe formé par :

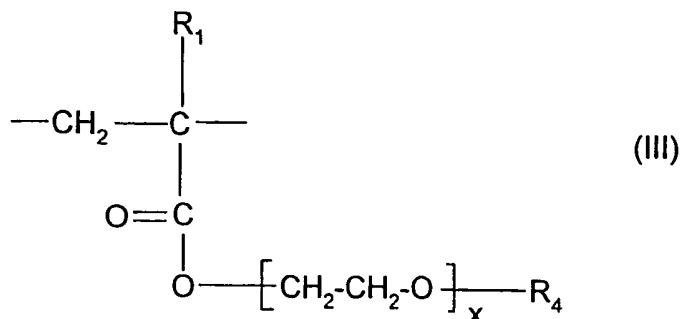
- les copolymères non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de n-dodécyle.
- les copolymères réticulés ou non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n-dodécylméthacrylamide.

15

38. Composition selon les revendications 23 à 35, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



- 20 dans laquelle X⁺ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,
- et de motifs de formule (III) suivante :



dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ; R_1 a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R_4 désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C_6 - C_{22} et plus
 5 préférentiellement en C_{10} - C_{22} .

39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que $x = 25$, R_1 est méthyle et R_4 est n-dodécyle.
- 10 40. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 50,1 à 99,9%.
- 15 41. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 0,1 à 50%.
- 20 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont présents dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 43. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant direct est choisi parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques,

neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

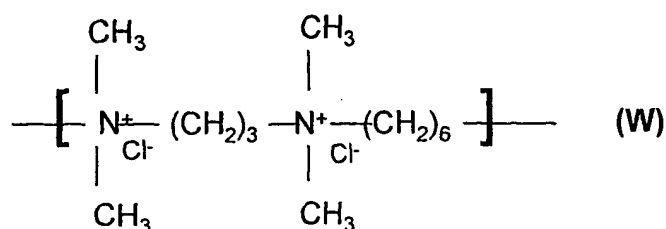
44. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs sont présents dans des concentrations allant de 0,001 à 20% et de préférence de 0,005 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

45. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport en matières actives des concentrations du ou des colorants directs aux polymères amphiphiles définis à l'une quelconque des revendications 1 à 42, va de 0,01 à 1000 et de préférence de 1 à 10.

46. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère amphotère ou cationique.

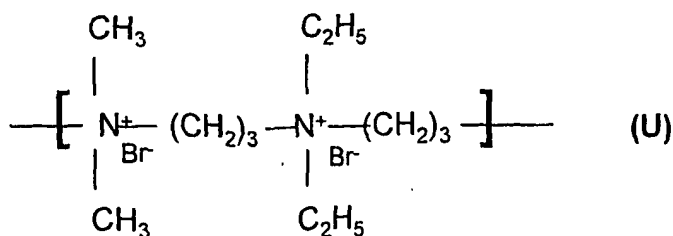
47. Composition selon la revendication 46, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :

20



48. Composition selon la revendication 46, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :

25



49. Composition selon la revendication 46, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthyldiallylammonium.
5. 50. Composition selon l'une quelconque des revendications 46 à 49, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10 %, de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.
- 10 51. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.
- 15 52. Composition selon la revendication 51, caractérisée par le fait que les tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence 0,1 à 30% en poids du poids total de la composition.
- 20 53. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 2 à 12.
54. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un agent oxydant.
- 25 55. Composition selon la revendication 54, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi dans le groupe formé par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.
- 30 56. Composition selon la revendication 55, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
57. Composition selon la revendication 56, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.
- 35 58. Composition selon l'une quelconque des revendications 54 à 57, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH supérieur à 7 et de préférence supérieur à 8.

59. Procédé de teinture directe des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition de teinture telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 53.

5

60. Procédé de teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition résultant du mélange extemporané d'une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la
10 teinture, au moins un colorant direct, et d'une composition oxydante comprenant un agent oxydant, la composition colorante et/ou la composition oxydante comprenant au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe, tel que défini à l'une quelconque
15 des revendications 1 à 42.

61. Procédé selon les revendications 59 ou 60, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition de teinture directe ou de teinture directe éclaircissante, à la laisser agir pendant un temps de pause
20 variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

62. Procédé de teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier des
25 fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir d'une composition colorante comprenant au moins un colorant direct, mais sans polymère amphiphile tel que défini aux revendications 1-42, une autre composition comprenant au moins un polymère
30 amphiphile tel que défini aux revendications 1-42, et une composition oxydante, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

63. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications 59-62, caractérisé
35 par le fait que la composition colorante et/ou la composition oxydante comprennent au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensio-actif.

64. Dispositif à deux compartiments ou " Kit " pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition comprenant au moins un colorant direct, et un autre compartiment renferme une composition comprenant au moins un polymère amphiphile tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 42.
65. Dispositifs à deux compartiments ou " Kits " pour la teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et un autre compartiment renferme une composition oxydante comprenant un agent oxydant, au moins un polymère amphiphile tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 42 étant présent dans la composition colorante ou dans la composition oxydante, ou dans chacune des deux compositions.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 460 732 A (BUSCALL RICHARD ET AL) 17 July 1984 (1984-07-17)	
A	A KABAYASHI ET ALL: "Solubilization Properties of N-substituted Amphiphilic Acrylamide Copolymers" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE., vol. 73, no. 12, 19 September 1999 (1999-09-19), pages 2447-2453, XP002177425 JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK., US ISSN: 0021-8995 abstract	
A	US 4 861 499 A (NEFF ROGER E ET AL) 29 August 1989 (1989-08-29) -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2002

Date of mailing of the international search report

15/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/FR 01/04074

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 932 201 A (PATAUT FRANCOIS ET AL) 3 August 1999 (1999-08-03) ---	
A	EP 0 823 250 A (SHISEIDO CO LTD) 11 February 1998 (1998-02-11) ---	
A	EP 0 815 843 A (OREAL) 7 January 1998 (1998-01-07) ---	
A	EP 1 055 406 A (OREAL) 29 November 2000 (2000-11-29) ---	
A	US 5 114 706 A (DUVEL LANE A) 19 May 1992 (1992-05-19) ---	
A	EP 0 406 042 A (OREAL) 2 January 1991 (1991-01-02) ---	
A	US 5 464 452 A (JOHNSON GRANNIS S ET AL) 7 November 1995 (1995-11-07) ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 252447 A (SHISEIDO CO LTD), 1 October 1996 (1996-10-01) abstract ---	
A	WO 00 31154 A (SOFITECH NV ; SCHLUMBERGER CA LTD (CA); MONFREUX NATHALIE (FR); SCH) 2 June 2000 (2000-06-02) cited in the application ---	
A	EP 0 750 899 A (SHISEIDO CO LTD) 2 January 1997 (1997-01-02) cited in the application ---	
A	US 5 089 578 A (VALINT PAUL L ET AL) 18 February 1992 (1992-02-18) cited in the application -----	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4460732	A	17-07-1984	CA 1216991 A1 20-01-1987
		EP 0099179 A2 25-01-1984	
		JP 59008748 A 18-01-1984	
		ZA 8304503 A 29-02-1984	
US 4861499	A	29-08-1989	AU 2367388 A 13-04-1989
		BR 8805245 A 30-05-1989	
		CA 1331903 A1 06-09-1994	
		CN 1041770 A 02-05-1990	
		EP 0311799 A1 19-04-1989	
		HU 49374 A2 28-09-1989	
		MX 165483 B 13-11-1992	
		NO 176183 B 07-11-1994	
US 5932201	A	03-08-1999	FR 2729852 A1 02-08-1996
		AT 163538 T 15-03-1998	
		AU 674640 B2 02-01-1997	
		AU 4201496 A 08-08-1996	
		BR 9600510 A 30-12-1997	
		CA 2168323 A1 31-07-1996	
		CN 1138450 A 25-12-1996	
		DE 69600174 D1 09-04-1998	
		DE 69600174 T2 10-06-1998	
		DK 723772 T3 21-12-1998	
		EP 0723772 A1 31-07-1996	
		ES 2116132 T3 01-07-1998	
		GR 3026421 T3 30-06-1998	
		HU 9600193 A2 28-04-1997	
		JP 2960344 B2 06-10-1999	
		JP 8231355 A 10-09-1996	
		KR 190936 B1 01-06-1999	
		PL 312526 A1 05-08-1996	
		RU 2135157 C1 27-08-1999	
EP 0823250	A	11-02-1998	JP 10067624 A 10-03-1998
		EP 0823250 A2 11-02-1998	
		JP 10101537 A 21-04-1998	
		TW 434026 B 16-05-2001	
		US 5817155 A 06-10-1998	
EP 0815843	A	07-01-1998	FR 2750330 A1 02-01-1998
		BR 9702517 A 15-09-1998	
		CA 2209403 A1 28-12-1997	
		EP 0815843 A1 07-01-1998	
		JP 3073465 B2 07-08-2000	
		JP 10067640 A 10-03-1998	
		US 6287543 B1 11-09-2001	
		US 2002028226 A1 07-03-2002	
EP 1055406	A	29-11-2000	FR 2794125 A1 01-12-2000
		BR 0001817 A 06-02-2001	
		EP 1055406 A2 29-11-2000	
		JP 2001019850 A 23-01-2001	
US 5114706	A	19-05-1992	US 5034218 A 23-07-1991
		AT 129403 T 15-11-1995	
		AU 639810 B2 05-08-1993	
		AU 8040491 A 16-01-1992	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5114706	A		CA 2046994 A1	14-01-1992
			DE 69114063 D1	30-11-1995
			DE 69114063 T2	04-04-1996
			DK 466184 T3	04-12-1995
			EP 0466184 A2	15-01-1992
			FI 913385 A ,B,	14-01-1992
			IL 98789 A	12-09-1996
			JP 4230310 A	19-08-1992
			MX 9100187 A1	28-02-1992
			NO 180565 B	03-02-1997
			NZ 238933 A	26-03-1993
			ZA 9105124 A	27-05-1992
EP 0406042	A	02-01-1991	LU 87534 A1	18-02-1991
			AT 116538 T	15-01-1995
			CA 2018628 A1	09-12-1990
			DE 69015711 D1	16-02-1995
			DE 69015711 T2	20-07-1995
			EP 0406042 A2	02-01-1991
			ES 2067705 T3	01-04-1995
			JP 2753763 B2	20-05-1998
			JP 3079655 A	04-04-1991
			US 5318995 A	07-06-1994
US 5464452	A	07-11-1995	EP 0760030 A1	05-03-1997
			WO 9530794 A1	16-11-1995
			US 5525125 A	11-06-1996
JP 08252447	A	01-10-1996	NONE	
WO 0031154	A	02-06-2000	WO 0031154 A1	02-06-2000
			AU 1245999 A	13-06-2000
			EP 1133526 A1	19-09-2001
			NO 20012539 A	20-07-2001
EP 0750899	A	02-01-1997	JP 9020615 A	21-01-1997
			JP 9040584 A	10-02-1997
			JP 9136825 A	27-05-1997
			JP 9136826 A	27-05-1997
			JP 9141079 A	03-06-1997
			JP 9141080 A	03-06-1997
			JP 9141081 A	03-06-1997
			EP 0750899 A2	02-01-1997
US 5089578	A	18-02-1992	US 5100953 A	31-03-1992

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/13		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 460 732 A (BUSCALL RICHARD ET AL) 17 juillet 1984 (1984-07-17)	
A	A KABAYASHI ET ALL: "Solubilization Properties of N-substituted Amphiphilic Acrylamide Copolymers" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE., vol. 73, no. 12, 19 septembre 1999 (1999-09-19), pages 2447-2453, XP002177425 JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK., US ISSN: 0021-8995 abrégé	
A	US 4 861 499 A (NEFF ROGER E ET AL) 29 août 1989 (1989-08-29)	
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 avril 2002		15/04/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Stienon, P

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 932 201 A (PATAUT FRANCOIS ET AL) 3 août 1999 (1999-08-03) ----	
A	EP 0 823 250 A (SHISEIDO CO LTD) 11 février 1998 (1998-02-11) ----	
A	EP 0 815 843 A (OREAL) 7 janvier 1998 (1998-01-07) ----	
A	EP 1 055 406 A (OREAL) 29 novembre 2000 (2000-11-29) ----	
A	US 5 114 706 A (DUVEL LANE A) 19 mai 1992 (1992-05-19) ----	
A	EP 0 406 042 A (OREAL) 2 janvier 1991 (1991-01-02) ----	
A	US 5 464 452 A (JOHNSON GRANNIS S ET AL) 7 novembre 1995 (1995-11-07) ----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 février 1997 (1997-02-28) & JP 08 252447 A (SHISEIDO CO LTD), 1 octobre 1996 (1996-10-01) abrégé ----	
A	WO 00 31154 A (SOFITECH NV ; SCHLUMBERGER CA LTD (CA); MONFREUX NATHALIE (FR); SCH) 2 juin 2000 (2000-06-02) cité dans la demande ----	
A	EP 0 750 899 A (SHISEIDO CO LTD) 2 janvier 1997 (1997-01-02) cité dans la demande ----	
A	US 5 089 578 A (VALINT PAUL L ET AL) 18 février 1992 (1992-02-18) cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

1 e Internationale No
PCT/FR 01/04074

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4460732	A	17-07-1984	CA 1216991 A1	20-01-1987
			EP 0099179 A2	25-01-1984
			JP 59008748 A	18-01-1984
			ZA 8304503 A	29-02-1984
US 4861499	A	29-08-1989	AU 2367388 A	13-04-1989
			BR 8805245 A	30-05-1989
			CA 1331903 A1	06-09-1994
			CN 1041770 A	02-05-1990
			EP 0311799 A1	19-04-1989
			HU 49374 A2	28-09-1989
			MX 165483 B	13-11-1992
			NO 176183 B	07-11-1994
US 5932201	A	03-08-1999	FR 2729852 A1	02-08-1996
			AT 163538 T	15-03-1998
			AU 674640 B2	02-01-1997
			AU 4201496 A	08-08-1996
			BR 9600510 A	30-12-1997
			CA 2168323 A1	31-07-1996
			CN 1138450 A	25-12-1996
			DE 69600174 D1	09-04-1998
			DE 69600174 T2	10-06-1998
			DK 723772 T3	21-12-1998
			EP 0723772 A1	31-07-1996
			ES 2116132 T3	01-07-1998
			GR 3026421 T3	30-06-1998
			HU 9600193 A2	28-04-1997
			JP 2960344 B2	06-10-1999
			JP 8231355 A	10-09-1996
			KR 190936 B1	01-06-1999
			PL 312526 A1	05-08-1996
			RU 2135157 C1	27-08-1999
EP 0823250	A	11-02-1998	JP 10067624 A	10-03-1998
			EP 0823250 A2	11-02-1998
			JP 10101537 A	21-04-1998
			TW 434026 B	16-05-2001
			US 5817155 A	06-10-1998
EP 0815843	A	07-01-1998	FR 2750330 A1	02-01-1998
			BR 9702517 A	15-09-1998
			CA 2209403 A1	28-12-1997
			EP 0815843 A1	07-01-1998
			JP 3073465 B2	07-08-2000
			JP 10067640 A	10-03-1998
			US 6287543 B1	11-09-2001
			US 2002028226 A1	07-03-2002
EP 1055406	A	29-11-2000	FR 2794125 A1	01-12-2000
			BR 0001817 A	06-02-2001
			EP 1055406 A2	29-11-2000
			JP 2001019850 A	23-01-2001
US 5114706	A	19-05-1992	US 5034218 A	23-07-1991
			AT 129403 T	15-11-1995
			AU 639810 B2	05-08-1993
			AU 8040491 A	16-01-1992

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5114706	A		CA 2046994 A1	14-01-1992
			DE 69114063 D1	30-11-1995
			DE 69114063 T2	04-04-1996
			DK 466184 T3	04-12-1995
			EP 0466184 A2	15-01-1992
			FI 913385 A ,B,	14-01-1992
			IL 98789 A	12-09-1996
			JP 4230310 A	19-08-1992
			MX 9100187 A1	28-02-1992
			NO 180565 B	03-02-1997
			NZ 238933 A	26-03-1993
			ZA 9105124 A	27-05-1992
EP 0406042	A	02-01-1991	LU 87534 A1	18-02-1991
			AT 116538 T	15-01-1995
			CA 2018628 A1	09-12-1990
			DE 69015711 D1	16-02-1995
			DE 69015711 T2	20-07-1995
			EP 0406042 A2	02-01-1991
			ES 2067705 T3	01-04-1995
			JP 2753763 B2	20-05-1998
			JP 3079655 A	04-04-1991
			US 5318995 A	07-06-1994
US 5464452	A	07-11-1995	EP 0760030 A1	05-03-1997
			WO 9530794 A1	16-11-1995
			US 5525125 A	11-06-1996
JP 08252447	A	01-10-1996	AUCUN	
WO 0031154	A	02-06-2000	WO 0031154 A1	02-06-2000
			AU 1245999 A	13-06-2000
			EP 1133526 A1	19-09-2001
			NO 20012539 A	20-07-2001
EP 0750899	A	02-01-1997	JP 9020615 A	21-01-1997
			JP 9040584 A	10-02-1997
			JP 9136825 A	27-05-1997
			JP 9136826 A	27-05-1997
			JP 9141079 A	03-06-1997
			JP 9141080 A	03-06-1997
			JP 9141081 A	03-06-1997
			EP 0750899 A2	02-01-1997
US 5089578	A	18-02-1992	US 5100953 A	31-03-1992

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)